

УДК 541.18:537

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. МАЛЯРЕНКО, академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО,
В. Р. ЭСТРЕЛА-ЛЬОПИС, С. С. ДУХИН

ОРИЕНТАЦИЯ ПАЛОЧКООБРАЗНЫХ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Способность анизометричных частиц к ориентации под влиянием электрического поля лежит в основе анизотропии электрооптических, диэлектрических и электропроводящих свойств коллоидов. В этой связи принципиальный интерес представляет изучение элементарного акта вращения анизометричной частицы в электрическом поле. Теоретическая разработка этого важного свойства частиц, выполненная на основе теории поляризации двойного электрического слоя (д.э.с.) для случая слабозаряженных частиц, дана в работах ^(1, 2).

В настоящей работе проводится сопоставление теоретических и экспериментальных данных, полученных при изучении явления ориентации на одном из наиболее простых объектов — палочкообразных частицах минерала хризотил-асбеста в водных растворах NaCl. Электрическое поле, поляризуя частицу, создает вращательный момент M_0 , под действием которого дисперсная частица приобретает угловую скорость $d\Theta/d\tau$:

$$d\Theta/d\tau = M_0/w, \quad (1)$$

где w — коэффициент вращательного трения, Θ — угол между большей осью частицы и направлением электрического поля. Выражение для суммарного вращательного момента, обусловленного поляризацией сильно-вытянутого слабозаряженного цилиндра, было получено в ⁽²⁾:

$$M_0 = \varepsilon E^2 a^2 L \left[\frac{2}{3} - 8\delta \left(4\pi\delta^2 - 2\delta + \frac{\pi}{8} - 16\delta^3 f \right) - \frac{1}{6} + \frac{\pi}{4} \delta \right] \sin \Theta \cdot \cos \Theta, \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды, a , L — радиус и длина частицы, E — градиент поля, $\delta = (ch F \Psi_0 / 2RT - 1) / \kappa a$, $1/\kappa$ — толщина диффузной атмосферы, F — число Фарадея, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, Ψ_0 — штерновский потенциал,

$$f = (1 - 16\delta^2)^{-1/2} \ln [1 + (1 - 16\delta^2)^{1/2}] [1 - (1 - 16\delta^2)^{1/2}]^{-1};$$

$$f = 2, \text{ если } \delta = 0,25, \quad f = [\pi - 2 \operatorname{arctg} (16\delta^2 - 1)^{1/2}] (16\delta^2 - 1)^{-1/2}, \\ \text{если } 0,25 < \delta < 0,25.$$

Коэффициент вращательного трения w пропорционален объему частицы v и зависит от ее формы ⁽³⁾:

$$w = v \eta_0 f_{(p)}, \quad (3)$$

где η_0 — коэффициент вязкости, $f_{(p)}$ — коэффициент асимметрии частицы при вращении ее вокруг короткой оси, для $p = L/2a > 1$ ⁽⁴⁾:

$$f_{(p)} = 4 \frac{p^4 - 1}{p^2} / \frac{2p^2 - 1}{2p(p^2 - 1)^{1/2}} \ln \frac{p + (p^2 - 1)^{1/2}}{p - (p^2 - 1)^{1/2}}. \quad (4)$$

Подставив (2) и (3) в (1), учитывая, что $v = \pi a^2 L$, получим:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{\varepsilon E^2 \cdot 1,09 \cdot 10^{-5}}{\pi \eta_0 f(x)} \left[\frac{1}{2} - 8\delta \left(4\pi\delta^2 - 2\delta + \frac{\pi}{8} - 16\delta^3 f \right) + \frac{\pi}{4} \delta \right] \sin \Theta \cdot \cos \Theta, \quad (5)$$

где E выражено в в/см, η_0 — в пузах.

Ориентация (поворот) частиц минерала под влиянием электрического поля изучалась в плоской кварцевой кювете (типа микроэлектрофоретической ячейки) высотой $\approx 0,1$ см. Конструкция кюветы позволяла использовать 300-кратное увеличение микроскопа. Микроскоп типа МИН-8 был

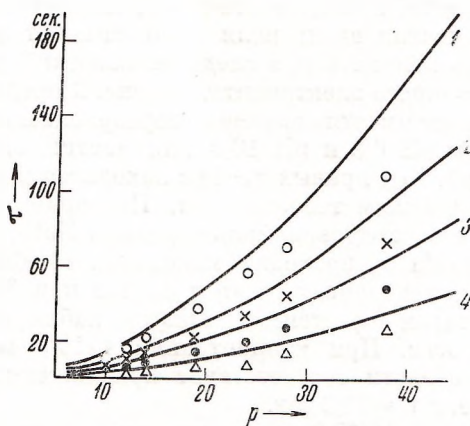


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость времени переориентации от величины осевого отношения: 1 — $E = 35,5$ в/см, 2 — 26,6; 3 — 22,2, 4 — 17,8 в/см

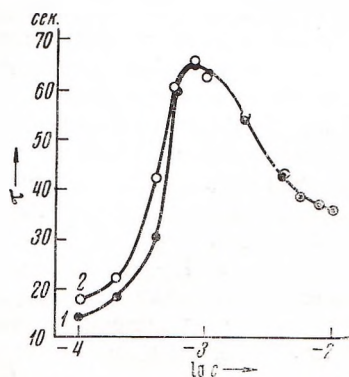


Рис. 2

Рис. 2. Влияние концентрации NaCl на время переориентации частиц хризотил-асбеста: 1 — pH 6,8, 2 — pH 10,0

снабжен окуляром с сетчатой школой и микрофотонасадкой. Синусоидальное направление частотой 1000 гц подавалось на платиновые электроды ячейки от генератора ГЗ-33. Образец, помещаемый в ячейку, представлял собой разбавленную суспензию. Степень разведения определялась, исходя из условия, чтобы расстояние между соседними частицами в 3—4 раза превышало их наибольший размер. Благодаря этому исключалось взаимодействие между частицами. Экспериментально определялся промежуток времени τ , за который частица, находящаяся в горизонтальной плоскости ячейки под углом 60° по отношению к продольной оси ячейки, изменяла свое положение, поворачиваясь вокруг короткой оси на 45° .

Формула для расчетного времени переориентации τ_p легко получается интегрированием уравнения (5):

$$\tau_p = \frac{\pi \eta_0 f(x) \left[\frac{1}{2} - 8\delta (4\pi\delta^2 - 2\delta + \frac{1}{8}\pi - 16\delta^3 f) + \frac{1}{4}\pi\delta \right]}{\varepsilon E^2 \cdot 1,09 \cdot 10^{-5}} \ln \frac{\operatorname{tg} \Theta_2}{\operatorname{tg} \Theta_1}. \quad (6)$$

В данном случае Θ_1 и Θ_2 равны соответственно 60° и 15° .

Некоторые результаты исследований представлены на рис. 1. Сплошными линиями изображены кривые, построенные по формуле (6) при $\delta = 0,7$ (значение δ взято из данных по микроэлектрофорезу частиц хризотил-асбеста в растворе $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л NaCl) и при различных градиентах потенциала. Условными знаками обозначены экспериментальные данные, полученные для частиц толщиной $2a = 1 \pm 0,25 \mu$, длиной от 7 до 47 μ в растворе $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л NaCl.

Прежде всего отметим, что экспериментальная зависимость времени переориентации от величины осевого отношения p имеет характер очень близкий к предлагаемому теорией. Из расчетов по экспериментальным данным (рис. 1) следует вывод о квадратичной зависимости скорости ориентации от напряженности поля. Этот факт указывает на отсутствие осложняющего влияния постоянного дипольного момента, однако полностью отрицать наличие последнего для частиц хризотил-асбеста нельзя без исследования частотной зависимости ориентации. Формула (2) выведена для $p \gg 1$, поэтому вполне естественным становится наблюдаемое увеличение отклонения расчетных данных от экспериментальных с уменьшением p .

Из качественного анализа эффекта, проведенного в (²), следует вывод о преимущественной ориентации частиц вдоль поля независимо от величины их заряда. Экспериментально изменять κ , а следовательно, и δ удобно, варьируя концентрацию постороннего электролита. На рис. 2 представлены результаты исследования зависимости времени переориентации τ_s асбеста от концентрации NaCl при pH 6,8 и pH 10,0 для частиц одного размера ($L=14 \pm 1$ мк, $2a=1 \pm 0,25$ мк). Ход кривых $\tau_s - \lg c$ находится в хорошем качественном согласии с ожидаемым теоретически. Переориентация частиц минерала наблюдается во всем интервале концентраций NaCl, причем при концентрации $\approx 8 \cdot 10^{-4}$ мол/л τ_s проходит максимум. В области максимума $\tau_s = 65,0$ сек. Расчетное значение τ_p в этом случае при $\delta = 0,2$ равно 53,3 сек. Приблизительно такая же степень согласия наблюдается в области наименьших зарядов д.э.с. При концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ мол/л $\tau_s = 36,6$ сек. Ход кривой в этой области соответствует приближению τ_s к расчетной величине при $\delta = 0$, т. е. к $\tau_p = 33,6$ сек.

Зависимости $\tau_s - \lg c$ при pH 6,8 и pH 10,0 принципиально не различаются. Повышение pH, по-видимому, не вносит заметных изменений в заряд д.э.с. хризотил-асбеста и отражается на кривой лишь изменением ионной силы раствора.

Довольно высокая степень согласия теоретических и экспериментальных значений для изученной системы указывает на отсутствие для одиночных частиц факторов, осложняющих ориентацию. Это позволит, вероятно, использовать изучение явления ориентации прямым наблюдением одиночных анизометричных частиц как независимый метод для изучения свойств д.э.с.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
27 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. П. Стоилов, С. С. Духин, Колл. журн., т. 32, 757 (1970). ² В. Р. Эстрела-Льонис, В сборн. Поверхностные явления в дисперсных системах, т. 2, 1973, стр. 26; В. Р. Эстрела-Льонис, В. Н. Шилов и др., Колл. журн., т. 35, 611 (1973). ³ Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, М., 1967, стр. 241. ⁴ В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 102.